

特開平9-71618

(43)公開日 平成9年(1997)3月18日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C08F210/18	MJP		C08F210/18	MJP
4/642	MFG		4/642	MFG
C08K 3/00			C08K 3/00	
C08L 23/08	KDY		C08L 23/08	KDY

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全28頁)

(21)出願番号	特願平7-318401
(22)出願日	平成7年(1995)12月6日
(31)優先権主張番号	特願平6-316952
(32)優先日	平6(1994)12月20日
(33)優先権主張国	日本 (JP)
(31)優先権主張番号	特願平7-59290
(32)優先日	平7(1995)3月17日
(33)優先権主張国	日本 (JP)
(31)優先権主張番号	特願平7-169084
(32)優先日	平7(1995)7月4日
(33)優先権主張国	日本 (JP)

(71)出願人	000005887 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(72)発明者	川崎雅昭 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化 学工業株式会社内
(72)発明者	岡田圭司 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化 学工業株式会社内
(72)発明者	東條哲夫 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化 学工業株式会社内
(74)代理人	弁理士 鈴木俊一郎

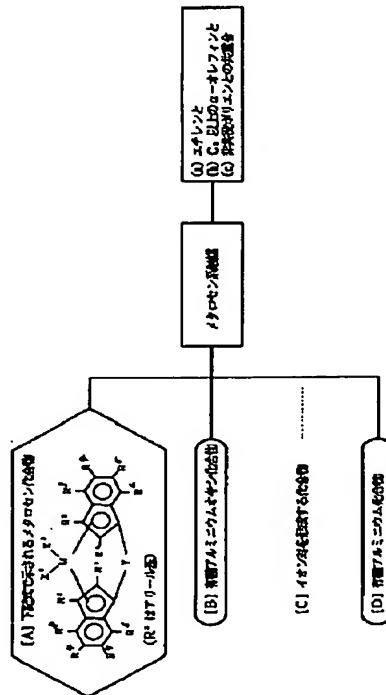
最終頁に続く

(54)【発明の名称】エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体、ゴム組成物およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 加工性に優れ、加硫速度が速く、しかも加硫強度などの機械的特性に優れたエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体およびその製造方法、さらには該共重合体を含む加硫可能なゴム組成物を提供する。

【解決手段】 (a) エチレンと、(b) 炭素数3以上の α -オレフィンと、(c) 炭素・炭素二重結合のうちメタロセン触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が、1分子内に1個のみ存在する非共役ポリエンとのランダム共重合体であって、(i) (a) エチレン単位/(b) 炭素数3以上の α -オレフィン単位が4.0/6.0~9.5/5(モル比)、(ii) ヨウ素価が1~5.0、(iii) $[\eta]$ が、0.1~8.0 dl/g、(iv) $g \eta'$ ($= [\eta] / [\eta]$) が0.2~0.9であるか、 g' ($= [\eta] / [\eta]$) が0.2~0.9であるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体これを含む加硫可能なゴム組成物。上記のランダム共重合体は、特定のメタロセン系触媒を用いて製造することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】(a) エチレンと、(b) 炭素数3以上の α -オレフィンと、(c) 炭素・炭素二重結合のうちメタロセン系触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が、1分子内に1個のみ存在する非共役ポリエンとのランダム共重合体であって、

(i) (a) エチレンから導かれる単位と、(b) 炭素数3以上の α -オレフィンから導かれる単位とを、

40/60~95/5 [(a)/(b)] のモル比で含有し、

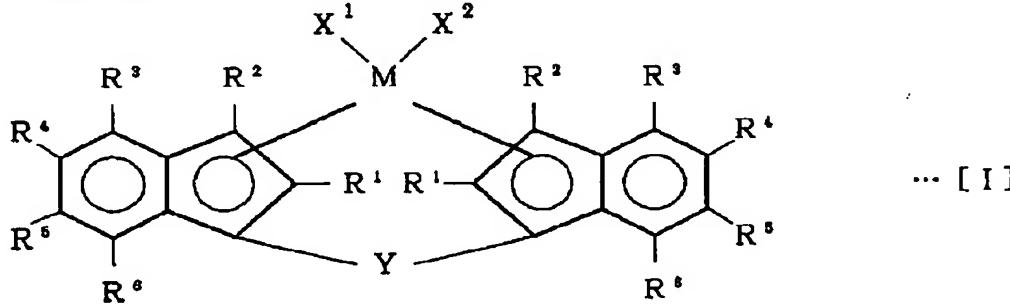
(ii) ヨウ素価が1~50であり、

(iii) 135°Cデカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が、

0.1~8.0 dl/gであり、かつ

(iv) 上記(iii)で測定される極限粘度 $[\eta]$ と、これと同一重量平均分子量(光散乱法による)であるエチレン含量が70モル%の直鎖エチレン・プロピレン共重合体の極限粘度 $[\eta]_{\text{直鎖}}$ との比 g_{η}' ($= [\eta] / [\eta]_{\text{直鎖}}$) が、0.2~0.9であることを特徴とするエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体。

【請求項2】(a) エチレンと、(b) 炭素数3以上の α -オレフィンと、(c) 炭素・炭素二重結合のうちメタロセン系触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が、1分子内に1個のみ存在する非共役ポリエンとのランダム共重合



(式中、Mは周期律表第IVB族の遷移金属であり、R'は、炭素数1~6の炭化水素基であり、R'、R'、R'、R'はそれぞれ同一または相異なつていてもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数1~6の炭化水素基であり、

R'は、炭素数6~16のアリール基であり、このアリール基は、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、有機シリル基で置換されていてもよい。X'およびX'は、互いに同一または異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基であり、

Yは、炭素数1~20の2価の炭化水素基、炭素数1~20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、-O-、-CO-、-

体であって、

(i) (a) エチレンから導かれる単位と、(b) 炭素数3以上の α -オレフィンから導かれる単位とを、40/60~95/5 [(a)/(b)] のモル比で含有し、

(ii) ヨウ素価が1~50であり、

(iii) 135°Cデカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が、0.1~8.0 dl/gであり、かつ

10 (iv) 上記(iii)で測定される極限粘度 $[\eta]$ と、このエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体のゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC: 140°C、o-ジクロロベンゼン溶媒)を測定することにより求められる、エチレン含量が70モル%の直鎖エチレン・プロピレン共重合体換算の極限粘度 $[\eta]_{\text{直鎖}}$ との比 g'_{η} ($= [\eta] / [\eta]_{\text{直鎖}}$) が、0.2~0.9であることを特徴とするエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体。

【請求項3】下記式[I]で示されるメタロセン化合物を含むメタロセン系触媒を用いて請求項1または2に記載のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体を製造することを特徴とするエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体の製造方法：

【化1】

S-、-SO-、-SO₂-、-NR'-、-P(R')₂、-P(O)(R')₂、-BR'-または-AR'-
-【ただしR'は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基】である。)

40 【請求項4】請求項1または2に記載のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体を含むことを特徴とする加硫可能なゴム組成物。

【請求項5】請求項1または2に記載のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体100重量部に対して、補強剤および/または無機充填剤を10~200重量部の量で含有することを特徴とする請求項4に記載のゴム組成物。

【請求項6】エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体100重量部に対して、軟化剤を1

0~200重量部の量で含有することを特徴とする請求項4に記載のゴム組成物。

【請求項7】 請求項4~6のいずれかに記載の加硫可能なゴム組成物から得られる加硫ゴム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、加工性に優れ、機械的特性に優れたエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体およびこのようなゴムの製造方法に関する。さらに本発明は、このエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体を含み、機械強度、耐候性、耐オゾン性に優れ、しかも加工性にも優れた加硫可能なゴム組成物に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】 従来より、エチレン・プロピレン・ポリエン三元共重合体(E P D M)などのエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体(以下単にエチレン系共重合ゴムともいう)は、耐候性、耐オゾン性、耐熱老化性などに優れており、自動車用材料、電線用材料、建築土木資材、工業用材料などとして広く用いられている。

【0003】 このような用途に用いられるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体は、成形性に優れ、加硫速度が速く、しかも加硫強度が優れていることが望まれている。

【0004】 このようなエチレン系共重合ゴムのうちでも、高速加硫が可能な共重合ゴムとしては、たとえばエチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン(E N B)共重合ゴムが知られているが、従来公知のエチレン・プロピレン・E N B共重合ゴムは、押出成形性には劣っている。

【0005】 またたとえば押出成形性に優れたエチレン系共重合ゴムとしては、エチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエン共重合ゴムが知られているが、この共重合ゴムは、加硫速度が遅く、しかも加硫強度も優れているとはいえない。

【0006】 このため加工性に優れ、加硫速度が速く、しかも加硫強度などの機械的特性に優れたエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体、ゴム組成物およびこのような共重合ゴムの製造方法の出現が望まれている。

【0007】 本発明者は、上記のような従来技術に鑑みてエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体、ゴム組成物および製造方法について銳意研究したところ、(i) (a) エチレンから導かれる単位と(b) α -オレフィンから導かれる単位とを40/60~95/5 [(a)/(b)] のモル比で含有し、(ii) ヨウ素価が1~50であり、(iii) 極限粘度 [η] が0.1~.8 dl

/g であり、かつ(iv) $g \eta'$ 値が0.2~0.9であるかまたは $g \eta'$ 値が0.2~0.9であって分子中に長鎖分岐を有するようなエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体およびこのゴムを含む加硫可能なゴム組成物が上記のような特性を有しているとともに、この共重合ゴムは特定のメタロセン化合物を含む触媒を用いることによって効率よく得られることを見出して本発明を完成するに至った。

【0008】

10 【発明の目的】 本発明は、従来の製造方法では得ることができなかった加工性に優れ、加硫速度が速く、しかも加硫強度などの機械的特性に優れたエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体およびその製造方法、さらにはこのエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体を含むゴム組成物を提供することを目的としている。

【0009】

【発明の概要】 本発明に係るエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体は、(a) エチレンと、(b) 炭素数3以上の α -オレフィンと、(c) 炭素・炭素二重結合のうちメタロセン系触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が、1分子内に1個のみ存在する非共役ポリエンとのランダム共重合体であって、下記のような特性を有している。

(i) (a) エチレンから導かれる単位と、(b) 炭素数3以上の α -オレフィンから導かれる単位とを、40/60~95/5 [(a)/(b)] のモル比で含有し、

(ii) ヨウ素価が1~50であり、

20 (iii) 135℃デカリン中で測定される極限粘度 [η] が、0.1~8.0 dl/g であり、かつ

(iv) 上記(iii)で測定される極限粘度 [η] と、これと同一重量平均分子量(光散乱法による)であるエチレン含量が70モル%の直鎖エチレン・プロピレン共重合体の極限粘度 [η] 、……との比 $g \eta'$ (= [η] / [η] 、……) が、0.2~0.9である。

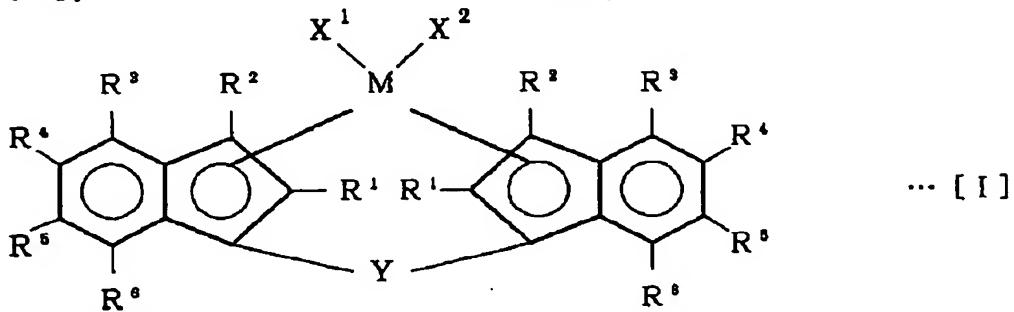
【0010】 また本発明に係るエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体の上記特性(iv)は、 $g \eta'$ 値に代えて下記 $g \eta'$ 値で特定されてもよい。

40 (iv) 上記(iii)で測定される極限粘度 [η] と、このエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体のゲルバーミエーションクロマトグラフィー(G P C: 140℃、o-ジクロロベンゼン溶媒)を測定することにより求められる、エチレン含量が70モル%の直鎖エチレン・プロピレン共重合体換算の極限粘度 [η] 、……との比 $g \eta'$ (= [η] / [η] 、……) が、0.2~0.9であってもよい。

【0011】 本発明に係るエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体の製造方法は、下記のような式 [I] で示されるメタロセン化合物を含むメタロセン系触媒を用いて上記のようなエチレン・ α -オレ

5
フィン・非共役ポリエンランダム共重合体を製造することを特徴としている。

【0012】
【化2】



【0013】(式中、Mは周期律表第IVB族の遷移金属であり、R¹は、炭素数1～6の炭化水素基であり、R²、R³、R⁴はそれぞれ同一または相異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～6の炭化水素基であり、R⁵は、炭素数6～16のアリール基であり、このアリール基は、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、有機シリル基で置換されてもよい。

【0014】X¹およびX²は、同一であっても異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基であり、Yは、炭素数1～20の2価の炭化水素基、炭素数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、-O-、-C O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-N R¹-、-P (R¹) -、-P (O) (R¹) -、-BR¹-または-AIR¹-〔ただしR¹は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基〕である。)。

【0015】本発明に係る加硫可能なゴム組成物は、上記のようなエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体を含むことを特徴としている。本発明に係る加硫可能なゴム組成物は、上記のようなエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体とともに他の成分を含有することができ、具体的に、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体100重量部に対して、補強剤および/または無機充填剤を10～200重量部、軟化剤を10～200重量部の量で含有することができる。本発明に係る加硫ゴムは、このようなゴム組成物から得られる。

【0016】

【発明の具体的説明】以下、まず本発明に係るエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体について説明する。

【0017】エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体

本発明に係るエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエ

ンランダム共重合体は、(a) エチレンと、(b) 炭素数3以上の α -オレフィンと、(c) 炭素・炭素二重結合のうちメタロセン系触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が、1分子内に1個のみ存在する非共役ポリエン(以下(c) 非共役ポリエンともいう)とのランダム共重合体エラストマーであって、下記のような特性を有している。

【0018】本発明に係るエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体(以下ランダム共重合体ともいう)は、(a) エチレンと、(b) 炭素数3以上の α -オレフィンと、特定の(c) 非共役ポリエンとから導かれる。

【0019】この(b) 炭素数3以上具体的には炭素数3～20の α -オレフィンとしては、たとえばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンおよびこれらの組合せが挙げられる。

【0020】これらのうち、炭素数3～10の α -オレフィンが好ましく、特にプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが好ましく用いられる。

【0021】本発明で用いられる非共役ポリエン(c)は、炭素・炭素二重結合のうちメタロセン系触媒で重合可能な炭素・炭素二重結合が、1分子内に1個のみ存在する非共役ポリエンである。このような非共役ポリエン(c)には、両末端ビニル基である鎖状ポリエンは含まれない。2個以上の二重結合のうち、1個が末端ビニル基である場合には、他の二重結合は末端ビニル基ではなく内部オレフィンの構造をとるもののが好ましい。ここでビニル基とは、-CH=CH₂構造のことをいう。このような非共役ポリエン(c)としては、具体的にたとえば、1,4-ヘキサジエン、3-メチル-1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、4-エチル-1,4-ヘキサジエン、3-メチル-1,4-ヘキサジエン、3,3-ジメチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-

ヘプタジエン、5-エチル-1,4-ヘプタジエン、5-メチル-1,5-ヘプタジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、5-エチル-1,5-ヘプタジエン、1,6-オクタジエン、4-メチル-1,4-オクタジエン、5-メチル-1,4-オクタジエン、4-エチル-1,4-オクタジエン、5-エチル-1,4-オクタジエン、5-メチル-1,5-オクタジエン、6-メチル-1,5-オクタジエン、5-エチル-1,5-オクタジエン、6-エチル-1,5-オクタジエン、6-メチル-1,6-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、6-エチル-1,6-オクタジエン、6-プロピル-1,6-オクタジエン、6-ブチル-1,6-オクタジエン、4-メチル-1,4-ノナジエン、5-メチル-1,4-ノナジエン、4-エチル-1,4-ノナジエン、5-エチル-1,4-ノナジエン、5-メチル-1,5-ノナジエン、6-メチル-1,5-ノナジエン、5-エチル-1,5-ノナジエン、6-エチル-1,5-ノナジエン、6-メチル-1,6-ノナジエン、7-メチル-1,6-ノナジエン、6-エチル-1,6-ノナジエン、7-エチル-1,6-ノナジエン、7-メチル-1,7-ノナジエン、8-メチル-1,7-ノナジエン、7-エチル-1,7-ノナジエン、5-メチル-1,4-デカジエン、5-エチル-1,4-デカジエン、5-メチル-1,5-デカジエン、6-メチル-1,5-デカジエン、5-エチル-1,5-デカジエン、6-エチル-1,5-デカジエン、6-メチル-1,6-デカジエン、6-エチル-1,6-デカジエン、7-メチル-1,6-デカジエン、7-メチル-1,6-デカジエン、7-エチル-1,6-デカジエン、7-メチル-1,7-デカジエン、8-メチル-1,7-デカジエン、7-エチル-1,7-デカジエン、8-エチル-1,7-デカジエン、8-メチル-1,8-デカジエン、9-メチル-1,8-デカジエン、8-エチル-1,8-デカジエン、6-メチル-1,6-ウンデカジエン、9-メチル-1,8-ウンデカジエンなどの脂肪族ポリエンなどが挙げられる。

【0022】脂環族ポリエンとしては、1個の不飽和結合を有する脂環部分と、内部オレフィン結合を有する鎖状部分とから構成されるポリエンが好適であり、たとえば5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロベニル-2-ノルボルネンなどを挙げることができる。

【0023】また2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネンなどのトリエンを挙げることができる。これらは2種以上組合せて用いることもできる。

【0024】本発明では、これらのうちでも炭素数が7以上である非共役ポリエンが好ましく、たとえば7-メチル-1,6-オクタジエン(MOD)、5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)、1,4-ヘキサジエンなどが好ましく用いられる。

【0025】(i) (a) エチレン/(b) α -オレフィン成分比

本発明で提供されるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体は、(a) エチレンから導かれる単位と、(b) 炭素数3以上の α -オレフィン(以下単

$$[\eta]_{i, \dots, i} = 7.2 \times 10^{-4} M_{i, \dots, i}^{0.77} \dots (II)$$

ここで添字のiは、GPCによって分別された各フラク

に(b) α -オレフィンということもある)から導かれる単位とを、40/60~95/5好ましくは55/45~90/10 [(a)/(b)] のモル比で含有している。

【0026】(ii) ヨウ素価

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体のヨウ素価は、1~50好ましくは2~40さらに好ましくは5~35特に好ましくは7~30である。

【0027】上記のようなヨウ素価のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体は、加硫速

度が速く、高速加硫が可能である。

【0028】(iii) 極限粘度 $[\eta]$

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体の135°Cデカリニン中で測定される極限粘度

$[\eta]$ は、0.1~8.0 dl/g好ましくは0.2~6 dl/gの範囲にある。

【0029】(iv) $g \eta'$ 値または g' 値

$g \eta'$ 値は、上記(iii)で測定される極限粘度 $[\eta]$ と、これと同一重量平均分子量(光散乱法による)であるエチレン含量が70モル%の直鎖エチレン・プロピレン

共重合体の極限粘度 $[\eta]_{i, \dots, i}$ との比($g \eta' = [\eta] / [\eta]_{i, \dots, i}$)として定義される。エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体の $g \eta'$ 値は、0.2~0.9好ましくは0.4~0.8である。なお上記 $[\eta]_{i, \dots, i}$ は、このエチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体について、光散乱法により求めた重量平均分子量 M_w を粘度平均分子量 M_v に置き換え、式(I)より計算して求める。

$$[\eta]_{i, \dots, i} = 7.2 \times 10^{-4} M_{i, \dots, i}^{0.77} \dots (I)$$

【0030】 g' 値は、上記(iii)で測定される極限粘

度 $[\eta]$ と、このエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体のゲルバーミエーションクリマトグラフィー(GPC: 140°C, o-ジクロロベンゼン溶媒)を測定することにより求められる、エチレン含量が70モル%の直鎖エチレン・プロピレン共重合体(EPR)換算の極限粘度 $[\eta]_{i, \dots, i}'$ との比($g' = [\eta] / [\eta]_{i, \dots, i}'$)として定義される。上記 $[\eta]_{i, \dots, i}'$ は、まずエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体のGPC測定を行い、各フラクションのポリスチレン換算分子量 $M_{i, \dots, i}'$ を得る。

次に、 $M_{i, \dots, i}'$ を、

式 $[\eta]_{i, \dots, i} \cdot M_{i, \dots, i}' = [\eta]_{i, \dots, i} \cdot M_{i, \dots, i}'$ 、および

$$[\eta]_{i, \dots, i} = 1.37 \times 10^{-4} M_{i, \dots, i}^{0.77}$$

$[\eta]_{i, \dots, i} = 7.2 \times 10^{-4} M_{i, \dots, i}^{0.77}$ の式を用いて、EPR換算分子量 $M_{i, \dots, i}'$ に変換する。次に変換した $M_{i, \dots, i}'$ を式(II)によりフラクション別の $[\eta]_{i, \dots, i}'$ に変換する。

$$[\eta]_{i, \dots, i}' = 7.2 \times 10^{-4} M_{i, \dots, i}'^{0.77} \dots (II)$$

ここで添字のiは、GPCによって分別された各フラク

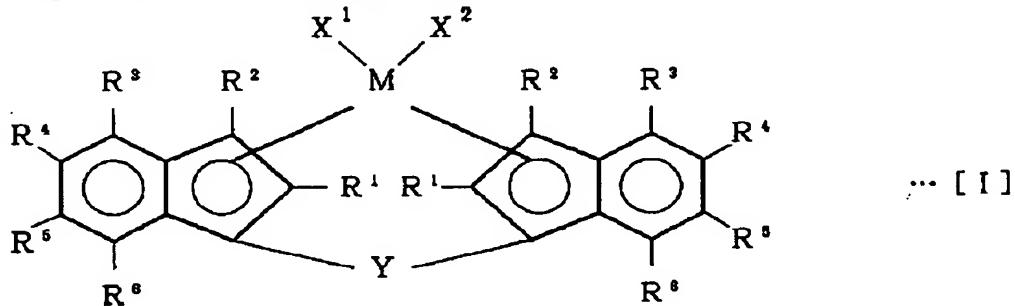
II) により計算して $[\eta]_{\text{.....'}}$ を求める。

$$[\eta]_{\text{.....'}} = \sum \omega_i \cdot [\eta]_{\text{.....'}} / \sum \omega_i \quad \cdots (III)$$

ここで ω は重量分率を示す。このようにして $[\eta]_{\text{.....'}}$ を計算し、 $[\eta]$ との比から g' を求める。このようにして求められるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体の ($g' = [\eta] / [\eta]_{\text{.....'}}$) 値は、0.2~0.9、好ましくは0.4~0.85、さらに好ましくは0.4~0.8である。本発明で得られるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体は、上記のように $g \eta'$ 値または g' 値が1よりもかなり小さく、分子中に長鎖分岐が形成されていることを示している。このようなランダム共重合ゴムは加工性に優れている。

【0031】上記のようなエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体は、極性モノマーで変性されていてもよいが、この変性物については詳細を後述する。

【0032】本発明において、上記のような特定のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体は、メタロセン系触媒の存在下に、(a) エチレンと、(b) 炭素数3以上の α -オレフィンと、(c) 非共役ポリエチレンとをランダム共重合させることにより得られる。



【0037】式中、Mは周期律表第IVB族の遷移金属原子であり、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムであり、特に好ましくはジルコニウムである。

置換基R'

R' は、炭素数1~6の炭化水素基であり、具体的には、メチル、エチル、 α -ブロピル、イソブロピル、 α -ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、 α -ペンチル、ネオペンチル、 α -ヘキシル、シクロヘキシルなどのアルキル基、ビニル、プロペニルなどのアルケニル基などが挙げられる。これらのうちインデニル基に結合した炭素が1級のアルキル基が好ましく、さらに炭素数1~4のアルキル基が好ましく、特にメチル基およびエチル基が好ましい。

【0038】置換基R'、R'、R'、R'

R'、R'、R'、R' はそれぞれ同一または相異なつていてもよく、水素原子、ハロゲン原子またはR' と同様の炭素数1~6の炭化水素基である。ここでハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素である。

【0033】本発明で用いられるメタロセン系触媒は、下記のような特定のメタロセン化合物[A]を含んでいいことが望ましい。本発明で好適に用いられるメタロセン系触媒は、このメタロセン化合物[A]を含有すること以外は特に限定されず、たとえばメタロセン化合物[A]と、有機アルミニウムオキシ化合物[B]および/または[A]と反応してイオン対を形成する化合物[C]とから形成されてもよく、さらに[A]、[B]および/または[C]とともに有機アルミニウム化合物[D]とから形成されてもよい。

【0034】以下にこれら各成分について説明する。図1に本発明で用いられるメタロセン系触媒の調製工程の一例およびエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体の製造工程を示す。

【0035】[A] メタロセン化合物

本発明では、メタロセン化合物[A]として、下記の一般式 [I] で示される化合物が好適に用いられる。

【0036】

【化3】

【0039】置換基R'

R' は、炭素数6~16のアリール基である。このアリール基は、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、有機シリル基で置換されていてもよい。

【0040】アリール基としては、具体的には、フェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチル、アントラセニル、フェナントリル、ビレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニリルなどが挙げられる。これらのうちフェニル、ナフチル、アントラセニル、フェナントリルが好ましい。

【0041】またこのアリール基の置換基である炭素数1~20の炭化水素基としては、たとえば、メチル、エチル、ブロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアルキル基、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルブロピルなどのアリールアル

11

キル基、上記例示のアリール基およびトリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、メチルナフチル、ベンジルフェニルなどのアリール基などが挙げられる。また有機シリル基としては、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。

【0042】X¹ およびX²

X¹ およびX² は、互いに同一であっても異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい炭素数1～20の炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基である。具体的には、前記と同様のハロゲン原子および炭化水素基が挙げられる。

【0043】また酸素含有基としては、ヒドロオキシ基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリロキシ基、フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基、トリフルオロアセテート基などが挙げられる。

【0044】イオウ含有基としては、前記酸素含有基の酸素をイオウに置換した置換基、およびメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ベンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基、メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンゼンスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ベンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。これらのうち、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基であることが好ましい。

【0045】Y

Yは、炭素数1～20の2価の炭化水素基、炭素数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-N R¹-、-P (R¹) -、-P (O) (R¹) -、-B R¹-または-A₁R¹-（ここでR¹は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基）であり、具体的には、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリールアルキレン基などの炭素数1～20の2価の炭化水素基、クロロメチレンなどの上記炭素数1～20の2価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基、シリレン、メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(p-プロピル)シリ

レン、ジ(i-ブロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシリ)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(p-トリル)シリレン、ジ(p-クロロフェニル)シリレンなどのアルキルシリレン、アルキルアリールシリレン、アリールシリレン基、テトラメチル-1,2-ジシリル、テトラフェニル-1,2-ジシリルなどのアルキルジシリル、アルキルアリールジシリル、アリールジシリル基などの2価のケイ素含有基、上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムまたはスズに置換した2価の基などが挙げられる。

【0046】R¹ は、前記と同様のハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基である。これらのうち、Yは、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリールシリレン、アリールシリレンであることが特に好ましい。

【0047】本発明で用いられるメタロセン化合物では、このYを介して結合している2つのシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は、互いに同一であっても異なっていてもよい。

【0048】以下に上記一般式【I】で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。*rac*-ジメチルシリレン-ビス{1-(4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(α -ナフチル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(β -ナフチル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(1-アントラセニル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(2-アントラセニル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(9-アントラセニル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(9-フェナントリル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(p-フルオロフェニル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(ベンタフルオロフェニル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(p-クロロフェニル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(α -クロロフェニル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(α -クロロフェニル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(α , β -ジクロロフェニル)フェニル-1-インデニル)ジルコニウム

ルコニウムジプロミド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1 - (2-メチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムジメチル、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムメチルクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムクロリド SO_4M^+ 、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4- フェニルインデニル) } ジルコニウムクロリド OSO_4M^+ 、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムモノクロリドモノ (トリフルオロメタンスルフォネート) 、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジ (トリフルオロメタンスルフォネート) 、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジ (p-トルエンスルフォネート) 、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジ (メチルスルfonyate) 、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジ (トリフルオロメタンスルフィネート) 、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジ (トリフルオロアセテート) 、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムモノクロリド (n -ブトキシド) 、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジ (n -ブトキシド) 、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムモノクロリド (フェノキシド) 、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (β -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (2-メチル-1-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (5-アセナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α -メチルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (β -メチルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (p -メチルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (2,3-ジメチルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (2,3-ジメチルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (2,3-ジメチルフェニル) インデニル) }

15

クロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-ブチル-4-(9-フェナントリル)インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-ネオベニチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-ネオベンチル-4-(α -ナフチル)インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ヘキシル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ヘキシル-4-(α -ナフチル)インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(α -ナフチル)インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(9-アントラセニル)インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(9-フェナントリル)インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(9-フェナントリル)インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(α -ナフチル)インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(9-アントラセニル)インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(9-フェナントリル)インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(4-ビフェニリル)インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチレン-ビス {1-(2-エチル-4-(α -ナフチル)インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1-(2-エチル-4-(α -ナフチル)インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルアルミニウムジクロリド、rac-ジメチルアルミニウムシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルアルミニウムシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(α -ナフチル)インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルアルミニウムシリレン-ビス {1-(2-n-ブロビル-4-(α -ナフチル)インデニル) } ジルコニウムジクロリドなど。

【0049】また上記のような化合物中のジルコニウムを、チタニウム、ハフニウムに代えた化合物を挙げることもできる。

【0050】本発明では、通常上記メタロセン化合物のラセミ体が触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

【0051】本発明では、上記のようなメタロセン化合

物を2種以上組み合わせて用いてもよい。このようなメタロセン化合物は、Journal of Organometallic Chem. 288(1985)、第63~67頁、ヨーロッパ特許出願公開第0.320.762号明細書に準じて製造することができる。

【0052】【B】有機アルミニウムオキシ化合物

本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物

【B】は、従来公知のアルミノオキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物

であってもよい。

【0053】従来公知のアルミノオキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができる。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させて炭化水素の溶液として回収する方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接、水、冰または水蒸気を作用させて炭化水素の溶液として回収する方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0054】なおこのアルミノオキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノオキサン溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解してもよい。

【0055】アルミノオキサンの製造の際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリベンチルアルミニウム、トリヘキシリ

アルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、トリシクロヘキシリアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニ

ニウムアルコキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

【0056】これらの中では、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが特に好ましい。またアルミノオキサンの製造の際に用いられる有機アルミニウム化合物として、式 (i-C_xH_y)_z A1, (C_xH_y)_z (式中、x、y、z は正の数であり、z ≥ 2 x である。) で示されるイソブレニルアルミニウムを用いることもできる。

【0057】上記の有機アルミニウム化合物は、2種以上組合せて用いることもできる。アルミノオキサンの製造の際に用いられる溶媒としては、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロベンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロベンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分、および上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物、とりわけ塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。

【0058】さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち、特に芳香族炭化水素が好ましい。上記の有機アルミニウムオキシ化合物は、2種以上組合させて用いることもできる。

【0059】【C】メタロセン化合物【A】と反応してイオン対を形成する化合物

本発明で用いられるメタロセン化合物【A】と反応してイオン対を形成する化合物【C】としては、特表平1-501950号公報、特表平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、U.S.-547718号公報などに記載されたルイス酸、イオン性化合物およびボラン化合物、カルボラン化合物を挙げることができる。

【0060】ルイス酸としてはMg含有ルイス酸、A1含有ルイス酸、B含有ルイス酸などが挙げられ、これらのうちB含有ルイス酸が好ましい。ホウ素原子を含有するルイス酸として具体的には、下記一般式で表される化合物が例示できる。

【0061】B R¹¹ R¹² R¹³

(式中、R¹¹、R¹²およびR¹³は、それぞれ独立して、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基、またはフッ素原子を示す。)

上記一般式で表される化合物として具体的には、トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニ

ル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ベンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。これらのうちではトリス(ベンタフルオロフェニル)ボロンが特に好ましい。

【0062】本発明で用いられるイオン性化合物は、カチオン性化合物とアニオン性化合物とからなる塩である。アニオンは前記メタロセン化合物【A】と反応する

10 ことによりメタロセン化合物【A】をカチオン化し、イオン対を形成することにより遷移金属カチオン種を安定化させる働きがある。そのようなアニオンとしては、有機ホウ素化合物アニオン、有機ヒ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオンなどがあり、比較的嵩高で遷移金属カチオン種を安定化させるものが好ましい。カチオンとしては、金属カチオン、有機金属カチオン、カルボニウムカチオン、トリピウムカチオン、オキソニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが挙げられる。さらに詳しくはトリフェニルカルベニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、N,N-ジメチルアンモニウムカチオン、フェロセニウムカチオンなどである。

【0063】これらのうち、アニオンとしてホウ素化合物を含有するイオン性化合物が好ましく、具体的には、トリアルキル置換アンモニウム塩としては、例えばトリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(p-トリル)ホウ素、トリ

20 プチルアンモニウムテトラ(ベンタフルオロフェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(o,p-ジメチルフェニル)ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ(m,p-ジメチルフェニル)ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(4-フルオロフェニル)ホウ素などが挙げられ、N,N-ジアルキルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-2,4,6-ベンタメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられ、ジアルキルアンモニウム塩としては、例えばジ(n-プロピル)アンモニウムテトラ(ベンタフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられ、トリアリールホスフォニウム塩、例えばトリフェニルホスフォニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(メチルフェニル)ホスフォニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(ジメチルフェニル)ホスフォニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げら

れる。

【0064】本発明ではホウ素原子を含有するイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ベンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ベンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ベンタフルオロフェニル)ボレートも挙げることができる。

【0065】また以下のような化合物も例示できる。(なお、以下に例示するイオン性化合物において対向イオンはトリ(n-ブチル)アンモニウムであるがこれに限定されない。)

アニオンの塩、例えばビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ノナボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]デカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ウンデカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]デカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]デカクロロデカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ドデカクロロドカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム-1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム-1-カルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム-1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム-1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムプロモ-1-カルバドデカボレートなど、さらにボラン化合物、カルボラン化合物などを挙げることができる。これらの化合物はルイス酸、イオン性化合物として用いられる。

【0066】ボランおよびカルボラン錯化合物およびカルボランアニオンの塩、例えばデカボラン(14)、7,8-ジカルバウンデカボラン(13)、2,7-ジカルバウンデカボラン(13)、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(14)、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7-カルバウンデカボレート(13)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7,9-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジプロモ-7-カルバウンデカボレートなど、カル

ボランおよびカルボランの塩、例えば4-カルバノナボラン(14)、1,3-ジカルバノナボラン(13)、6,9-ジカルバデカボラン(14)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボランなど、さらに以下のような化合物も例示できる。(なお、以下に例示するイオン性化合物において対向イオンはトリ(n-ブチル)アンモニウムであるがこれに限定されない。)

10 金属カルボランの塩および金属ボランアニオン、例えばトリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート)コバルテート(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)フェレート(鉄酸塩)(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)ニッケレート(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)キュブレート(銅酸塩)(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)アウレート(金属塩)(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート)フェレート(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート)クロメート(クロム酸塩)(II)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(トリプロモオクタハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ドデカハイドライドジカルバドデカボレート)コバルテート(III)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ドデカハイドライドドデカボレート)ニッケレート(III)、トリス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)クロメート(III)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)マンガネート(IV)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)コバルテート(II)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)ニッケレート(IV)などが挙げられる。

40 【0067】上記のようなメタロセン化合物[A]と反応してイオン対を形成する化合物[C]は、2種以上組合させて用いることもできる。

【0068】〔D〕有機アルミニウム化合物
本発明で用いられる有機アルミニウム化合物[D]は、たとえば下記一般式(a)で示すことができる。

50

〔 0 0 6 9 〕

$$R^{(1)}, A \vdash X, \dots \quad \dots (a)$$

(式中、R' は炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基であり、X はハロゲン原子または水素原子であり、n は 1 ~ 3 である。)

【0070】上記式(a)において、R¹¹は炭素原子数1～12の炭化水素基、たとえばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、 α -ブロピル基、イソブロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

【0071】このような有機アルミニウム化合物の具体例としては、以下のような化合物が挙げられる。トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ-2-エチルヘキシリアルミニウムなどのトリアルキルアルミニム、イソブレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムプロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソブロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソブロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド。

【0072】また有機アルミニウム化合物【D】として、下記の式(b)で表わされる化合物を用いることができる。

$$R^{(1)} \otimes A \otimes Y, \dots \quad \dots (b)$$

(式中、 R^{21} は上記と同様であり、 Y は $-OR^{11}$ 基、
 $-OSiR^{11}$ 基、 $-OAlR^{11}$ 基、 $-NRR^{11}$ 基、
 $-SiR^{11}$ 基または $-N(R^{21})AlR^{11}$ 基であり、 n は 1~2 であり、 R^{11} 、 R^{21} 、 R^{31} および R^{41} はメチル基、エチル基、イソブロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 R^{11} は水素、メチル基、エチル基、イソブロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 R^{21} および R^{31} はメチル基、エチル基などである。)

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のような化合物が挙げられる。

〔0073〕(i) $R^{11}Al(O R^{11})_3$ で表わされる化合物、たとえばジメチルアルミニウムメトキシド、

ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど。

〔0074〕(ii) $R^{11}Al(OSiR^{12})_3$ で表わされる化合物、たとえば $(C_4H_9)_3Al(OSi(CH_3)_2)_3$ 、 $(iso-C_4H_9)_3Al(OSi(CH_3)_2)_3$ 、 $(iso-C_4H_9)_3Al(OSi(C_2H_5)_2)_3$ など。

〔0075〕(iii) $R^{+1}nAl(OAlR^{+1})_n$ で表わされる化合物、たとえば $(C_2H_5)_2Al(OAl(C_2H_5)_2)_2$ 、 $(iso-C_4H_9)_2Al(OAl(iso-C_4H_9)_2)_2$ など。

〔0076〕(iv) R^1 と A_1 (NR^2), で表わされる化合物、たとえば $(CH_3)_2Al(N(CH_3)_2)$ 、 $(CH_3)_2Al(NH(CH_3)_2)$ 、 $(CH_3)_2Al(NH(C_2H_5)_2)$ 、 $(CH_3)_2Al[N(Si(CH_3)_3)_2]$ 、 $(iso-C_4H_9)_2Al[N(Si(CH_3)_3)_2]$ など。

〔0077〕(v) $R''nAl(SiR''_2)_2$ で表わされる化合物、たとえば $(iso-C_4H_9)_2Al(Si(CH_3)_2)_2$ など。

20 本発明では、これらのうちでも R^{11} 、A1、 $R^{11}nA1$ (OR^{11}) $...$ 、 $R^{11}nA1$ ($OA1R^{11}$) $...$ で表わされる有機アルミニウム化合物を好適な例として挙げることができ、 R^1 がイソアルキル基であり、 $n = 2$ である化合物が特に好ましい。これらの有機アルミニウム化合物は、2種以上組合わせて用いることができる。

【0078】本発明で用いられる特定のメタロセン系触媒は、上記のようなメタロセン化合物【A】を含んでいることが望ましく、たとえば上記したようにメタロセン化合物【A】と、有機アルミニウムオキシ化合物【B】とから形成することができる。またメタロセン化合物

〔A〕と、〔A〕と反応してイオン対を形成する化合物〔C〕とから形成することもでき、さらにメタロセン化合物〔A〕とともに、有機アルミニウムオキシ化合物〔B〕、さらに〔A〕と反応してイオン対を形成する化合物〔C〕を併用することもできる。またこれらの態様において、さらに有機アルミニウム化合物〔D〕を併用することが特に好ましい。

【0079】本発明では、上記メタロセン化合物【A】は、重合容積1リットル当たり、遷移金属原子に換算して、通常、約0.00005～0.1ミリモル好ましくは約0.0001～0.05ミリモルの量で用いられる。

〔0080〕また有機アルミニウムオキシ化合物〔B〕は、遷移金属原子1モルに対して、アルミニウム原子が、通常、約1～10,000モル好ましくは10～5,000モルとなるような量で用いることができる。

【0081】メタロセン化合物 [A] と反応してイオン対を形成する化合物 [C] は、遷移金属原子 1 モルに対して、ボロン原子が、通常、約 0.5 ~ 20 モル好ましくは 1 ~ 10 モルとなるような量で用いられる。

50 【0082】さらに有機アルミニウム化合物[D]は、

有機アルミニウムオキシ化合物〔B〕中のアルミニウム原子またはイオン対を形成する化合物〔C〕中のボロン原子1モルに対して、通常、約0～1000モル、好ましくは約0～500モルとなるような量で必要に応じて用いられる。

【0083】上記のようなメタロセン系触媒を用いて、(a)エチレンと(b)炭素数3以上の α -オレフィンと(c)非共役ポリエンとを共重合させると、優れた重合活性でエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体を得ることができる。

【0084】なおバナジウム系触媒などの第V B族遷移金属化合物系触媒を用いて、(a)エチレンと(b)炭素数3以上の α -オレフィンと(c)非共役ポリエンとを共重合させても十分な重合活性で共重合ゴムを得ることができない。また第V B族遷移金属化合物系触媒を用いて、たとえばE P D Mなどを製造する際には、(c)非共役ポリエンの種類もE N Bなどのノルボルネン環含有ポリエン類に限定される場合が多い。一方本発明のように第IV B族メタロセン系触媒を用いると、(c)非共役ポリエンは、ノルボルネン環含有ポリエン類に限定されることはなく、前述したような各種ポリエンたとえばM O Dなどの鎖状非共役ポリエン類も共重合させることができる。

【0085】本発明では、(a)エチレンと、(b)炭素数3以上の α -オレフィンと、(c)非共役ポリエンとを共重合させる際に、メタロセン系触媒を構成する上記メタロセン化合物〔A〕、有機アルミニウムオキシ化合物〔B〕、イオン対を形成する化合物〔C〕さらには有機アルミニウム化合物〔D〕をそれぞれ別々に重合反応器に供給してもよいし、また予めメタロセン化合物〔A〕を含有するメタロセン系触媒を調製してから共重合反応に供してもよい。

【0086】またメタロセン系触媒を調製する際には、触媒成分と反応不活性な炭化水素媒体を用いることができ、不活性炭化水素媒体としては、具体的には、プロパン、ブタン、ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロヘキサジエン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素を用いることができる。これらを組み合わせて用いてもよい。

【0087】上記メタロセン化合物〔A〕、有機アルミニウムオキシ化合物〔B〕、イオン対を形成する化合物〔C〕および有機アルミニウム化合物〔D〕は、通常-100～200℃、好ましくは-70～100℃で混合接触させることができる。

【0088】本発明では、(a)エチレンと、(b)炭素数3以上の α -オレフィンと、(c)非共役ポリエンとの共重合は、通常40～200℃好ましくは50～150℃特に好ましくは60～120℃で、大気圧～100kg/

cm³好ましくは大気圧～50kg/cm³特に好ましくは大気圧～30kg/cm³の条件下で行なうことができる。

【0089】この共重合反応は、種々の重合方法で実施することができるが、溶液重合により行なうことが好ましい。この際重合溶媒としては、上記のような炭化水素溶媒を用いることができる。

【0090】共重合は、バッチ式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行なうことができるが、連続式で行なうことが好ましい。さらに重合を反応条件を変えて2段以上に分けて行なうこともできる。

【0091】また本発明によって上記のような特定のランダム共重合体が得られるが、このランダム共重合ゴムの分子量は、重合温度などの重合条件を変更することにより調節することができ、また水素(分子量調節剤)の使用量を制御することにより調節することもできる。

【0092】重合直後の生成物は、従来公知の分離・回収方法により、重合溶液から回収し乾燥して、固体状のランダム共重合体を得る。

【0093】変性ランダム共重合体

20 本発明では、上記のようなエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体(ランダム共重合体)は、極性モノマーによりグラフト変性されていてもよい。

【0094】この極性モノマーとしては、水酸基含有エチレン性不飽和化合物、アミノ基含有エチレン性不飽和化合物、エボキシ基含有エチレン性不飽和化合物、芳香族ビニル化合物、不飽和カルボン酸あるいはその誘導体、ビニルエステル化合物、塩化ビニルなどが挙げられる。

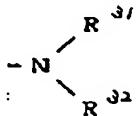
30 【0095】水酸基含有エチレン性不飽和化合物としては、たとえばヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、ベンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンモノ(メタ)アクリレート、テトラメチロールエタンモノ(メタ)アクリレート、ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-(6-ヒドロキシヘキサノイルオキシ)エチルアクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステル、10-ウンデセン-1-オール、1-オクテン-3-オール、2-メタノールノルボルネン、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、N-メチロールアクリルアミド、2-(メタ)アクリルオキシエチルアシッドフォスフェート、グリセリンモノアリルエーテル、アリルアルコール、アリロキシエタノール、2-ブテン-1,4-ジオール、グリセリンモノアルコールなどが挙げられる。

40 492 50 【0096】本発明では、(a)エチレンと、(b)炭素数3以上の α -オレフィンと、(c)非共役ポリエンとの共重合は、通常40～200℃好ましくは50～150℃特に好ましくは60～120℃で、大気圧～100kg/

【0096】アミノ基含有エチレン性不飽和化合物としては、下式で示されるようなアミノ基または置換アミノ基を少なくとも1種類有するビニル系单體を挙げることができる。

【0097】

【化4】



【0098】(式中、R³¹は水素原子、メチル基またはエチル基であり、R³²は、水素原子、炭素数1～12、好ましくは炭素数1～8のアルキル基、炭素数6～12、好ましくは6～8のシクロアルキル基である。なお上記のアルキル基、シクロアルキル基は、さらに置換基を有してもよい。)

【0099】このようなアミノ基含有エチレン性不飽和化合物としては、たとえば(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノエチル、メタクリル酸シクロヘキシルアミノエチルなどのアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル系誘導体類N-ビニルジエチルアミン、N-アセチルビニルアミンなどのビニルアミン系誘導体類

アリルアミン、メタクリルアミン、N-メチルアクリルアミン、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドなどのアリルアミン系誘導体アクリルアミド、N-メチルアクリルアミドなどのアクリルアミド系誘導体

p-アミノスチレンなどのアミノスチレン類

6-アミノヘキシルコハク酸イミド、2-アミノエチルコハク酸イミドなどが挙げられる。

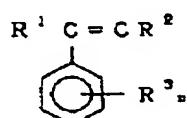
【0100】エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物としては、1分子中に重合可能な不飽和結合およびエポキシ基を少なくとも1個以上有するモノマーが用いられる。このようなエポキシ基含有エチレン性不飽和化合物としては、たとえば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなど、マレイン酸のモノおよびジグリシジルエステル、フマル酸のモノおよびジグリシジルエステル、クロトン酸のモノおよびジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸のモノおよびジグリシジルエステル、イタコン酸のモノおよびグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸のモノおよびジグリシジルエステル、シトラコン酸のモノおよびジグリシジルエステル、エンド-シス-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸(ナジック酸¹¹)のモノおよびジグリシジルエステル、エンド-シス-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-メチル-2,3-ジカルボン酸(メチルナジック酸¹¹)のモノおよびジグリシジルエステル、アリルコハク酸の

モノおよびグリシジルエステルなどのジカルボン酸モノおよびアルキルグリシジルエステル(モノグリシジルエステルの場合のアルキル基の炭素数1～12)、p-スチレンカルボン酸のアルキルグリシジルエステル、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、スチレン-p-グリシジルエーテル、3,4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ベンテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ベンテン、5,6-エポキシ-1-ヘキセン、ビニルシクロヘキセンモノオキシドなどが挙げられる。

【0101】芳香族ビニル化合物は、下記式で示される。

【0102】

【化5】



【0103】(式中、R¹およびR²は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～3のアルキル基たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基である。R³は炭素数1～3の炭化水素基またはハロゲン原子であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基および塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子である。nは通常0～5、好ましくは1～5の整数である。)

【0104】このような芳香族ビニル化合物としては、たとえばスチレン、α-メチルスチレン、β-メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-クロロスチレン、m-クロロスチレン、p-クロロメチルスチレン、4-ビニルビリジン、2-ビニルビリジン、5-エチル-2-ビニルビリジン、2-メチル-5-ビニルビリジン、2-イソプロペニルビリジン、2-ビニルキノリン、3-ビニルイソキノリン、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドンなどが挙げられる。

【0105】不飽和カルボン酸類としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ノルボルネンジカルボン酸、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸などの不飽和カルボン酸またはこれらの誘導体(たとえば酸無水物、酸ハライド、アミド、イミド、エステルなど)が挙げられる。

【0106】この誘導体としては、たとえば、塩化マレニル、マレニルイミド、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸無水物、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジメ

チル、ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸ジメチル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、メタクリル酸アミノエチルおよびメタクリル酸アミノプロピルなどが挙げられる。

【0107】これらの中では、(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジルメタクリレート、メタクリル酸アミノプロピルが好ましい。

【0108】ビニルエステル化合物としては、たとえば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、 α -酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ビバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、バーサティック酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、 p - t -ブチル安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニルなどが挙げられる。

【0109】変性ランダム共重合体の調製

変性ランダム共重合体は、上記のようなランダム共重合体に、極性モノマーをグラフト重合させることにより得られる。

【0110】ランダム共重合体に、上記のような極性モノマーをグラフト重合させる際には、極性モノマーは、ランダム共重合体 100 重量部に対して、通常 1 ~ 10 重量部、好ましくは 5 ~ 8 重量部の量で使用される。

【0111】このグラフト重合は、通常ラジカル開始剤の存在下に行なわれる。ラジカル開始剤としては、有機過酸化物あるいはアゾ化合物などを用いることができる。

【0112】有機過酸化物としては、たとえばジクミルバーオキサイド、ジ- t -ブチルバーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t -ブチルバーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t -ブチルバーオキシ)ヘキシン-3、1,3-ビス(t -ブチルバーオキシソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(t -ブチルバーオキシ)バラレート、ベンゾイルバーオキサイド、 t -ブチルバーオキシベンゾエート、アセチルバーオキサイド、イソブチリルバーオキサイド、オクタノイルバーオキサイド、デカノイルバーオキサイド、ラウロイルバーオキサイド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルバーオキサイドおよび2,4-ジクロロベンゾイルバーオキサイド、 α -トルイルバーオキサイドなどが挙げられる。

【0113】アゾ化合物としては、たとえばアゾイソブチロニトリル、ジメチルアゾイソブチロニトリルなどが挙げられる。

【0114】ラジカル開始剤は、ランダム共重合体 100 重量部に対して、0.001 ~ 1.0 重量部程度の量で使用されることが望ましい。ラジカル開始剤は、ランダム共重合体および極性モノマーとそのまま混合して使用することもできるが、少量の有機溶媒に溶解してから使

用することもできる。この有機溶媒としては、ラジカル開始剤を溶解し得る有機溶媒であれば特に限定することなく用いることができるが、たとえばベンゼン、トルエンおよびキシレンなどの芳香族炭化水素溶媒、ペントン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナンおよびデカノンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンおよびデカヒドロナフタレンなどの脂環族炭化水素系溶媒、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トリクロルベンゼン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素およびテトラクロルエチレンなどの塩素化炭化水素、メタノール、エタノール、 n -ブロピノール、 iso -ブロパノール、 α -ブタノール、 sec -ブタノールおよび $tert$ -ブタノールなどのアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒、酢酸エチルおよびジメチルフタレートなどのエスチル系溶媒、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジ- α -アミルエーテル、テトラヒドロフランおよびジオキシアニソールのようなエーテル系溶媒を用いることができる。

【0115】またランダム共重合体に極性モノマーをグラフト重合させる際には、還元性物質を用いてもよい。還元性物質を用いると、極性モノマーのグラフト量を向上させることができる。

【0116】還元性物質としては、鉄 (II) イオン、クロムイオン、コバルトイオン、ニッケルイオン、バラジウムイオン、亜硫酸塩、ヒドロキシルアミン、ヒドラジン、さらには-SH、SO₂H、-NH₂、-COCH₃ (OH) -などの基を含む化合物が挙げられる。

【0117】この還元性物質としては、具体的には、塩化第一鉄、重クロム酸カリウム、塩化コバルト、ナフテン酸コバルト、塩化バラジウム、エタノールアミン、ジエタノールアミン、N,N-ジメチルアニリン、ヒドラジン、エチルメルカプタン、ベンゼンスルホン酸、 p -トルエンスルホン酸などが挙げられる。

【0118】本発明では、還元性物質は、ランダム共重合体 100 重量部に対して、通常 0.001 ~ 5 重量部、好ましくは 0.1 ~ 3 重量部の量で用いることができる。ランダム共重合体の極性モノマーによるグラフト変性は、従来公知の方法で行うことができ、たとえばランダム共重合体を有機溶媒に溶解し、次いで極性モノマーおよびラジカル開始剤などを溶液に加え、70 ~ 200 °C、好ましくは 80 ~ 190 °C の温度で、0.5 ~ 1.5 時間、好ましくは 1 ~ 10 時間反応させることにより行うことができる。

【0119】上記の有機溶媒は、ランダム共重合体を溶解し得る有機溶媒であれば特に限定されないが、たとえばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ペントン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒などを用いることができる。

【0120】また押出機などを用いて、無溶媒で、ラン

ダム共重合体と極性モノマーとを反応させて、変性ランダム共重合体を製造することもできる。

【0121】この反応は、通常ランダム共重合体の融点以上、具体的には120～250℃の温度で、通常0.5～10分間行なわれることが望ましい。このようにして得られる変性ランダム共重合体の変性量（極性モノマーのグラフト量）は、通常0.1～50重量%、好ましくは0.2～30重量%であることが望ましい。

【0122】加硫可能なゴム組成物

上記のようなエチレン・ α -オレフィン・ポリエンランダム共重合体を含有する本発明に係る加硫可能なゴム組成物は、未加硫のままで用いることもできるが、加硫物として用いるとより一層優れた特性を発現することができる。

【0123】本発明に係る加硫可能なゴム組成物は、加硫剤を使用して加熱する方法、あるいは加硫剤を用いずに電子線を照射する方法により加硫することができる。本発明に係る加硫可能なゴム組成物は、エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体）とともに目的に応じて他の成分を適宜含有することができるが、エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体を、全ゴム組成物中20重量%以上好ましくは25重量%以上の量で含有していることが望ましい。

【0124】また他の成分としては、たとえば補強剤、無機充填剤、軟化剤、老化防止剤（安定剤）、加工助剤、さらには発泡剤、発泡助剤などの発泡系を構成する化合物、可塑剤、着色剤、他のゴム配合剤などの種々の薬剤などを挙げることができる。他の成分は、用途に応じてその種類、含有量が適宜選択されるが、これらのうちでも特に補強剤、無機充填剤、軟化剤などを用いることが好ましく、以下により具体的に示す。

【0125】補強剤および無機充填剤

補強剤としては、具体的に、S R F、G P F、F E F、MA F、H A F、I S A F、S A F、F T、M Tなどのカーボンブラック、これらカーボンブラックをシランカップリング剤などで表面処理したもの、シリカ、活性化炭酸カルシウム、微粉タルク、微粉ケイ酸塩などが挙げられる。

【0126】無機充填剤としては、具体的に、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、タルク、クレーなどが挙げられる。本発明に係るゴム組成物は、補強剤および/または無機充填剤を、エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体（A）100重量部に対して10～300重量部好ましくは10～200重量部の量で含有することができる。

【0127】このような量の補強剤を含有するゴム組成物からは、引張強度、引裂強度、耐摩耗性などの機械的性質が向上された加硫ゴムが得られる。また無機充填剤を上記のような量で配合すると、加硫ゴムの他の物性を損なうことなく硬度を高くすることができ、またコスト

を引き下げることができる。

【0128】軟化剤

軟化剤としては、従来ゴムに配合されている軟化剤が広く用られ、具体的に、プロセスオイル、潤滑油、バラフイン、流動バラフイン、石油アスファルト、ワセリンなどの石油系軟化剤、コールタール、コールタールビッチなどのコールタール系軟化剤、ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、ヤシ油などの脂肪油系軟化剤、トール油、サブ、蜜ロウ、カルナウバロウ、ラノリンなどのロウ類、リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛などの脂肪酸および脂肪酸塩、石油樹脂、アタクチックポリプロピレン、クマロンインデン樹脂などの合成高分子物質などが用いられる。

【0129】これらのうちでも石油系軟化剤が好ましく、特にプロセスオイルが好ましい。本発明に係るゴム組成物は、上記のような軟化剤を、エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体（A）100重量部に対して10～200重量部好ましくは10～150重量部特に好ましくは10～100重量部の量で含有することができる。

【0130】老化防止剤

本発明に係るゴム組成物は、老化防止剤を含有していると材料寿命を長くすることができて好ましい。この老化防止剤としては、具体的に、フェニルナフチルアミン、4,4'-(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、N,N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミンなどの芳香族第二アミン系安定剤、2,6-ジ-1-ブチル-4-メチルフェノール、テトラキス-[メチレン-3-(3',5'-ジ-1-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンなどのフェノール系安定剤、ビス[2-メチル-4-(3-n-アルキルチオプロピオニルオキシ)-5-1-ブチルフェニル]スルフィドなどのチオエーテル系安定剤、2-メルカブトベンゾイミダゾールなどのベンゾイミダゾール系安定剤、ジブチルジチオカルバミン酸ニッケルなどのジチオカルバミン酸塩系安定剤、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンの重合物などのキノリン系安定剤などが挙げられる。これらは2種以上併用することもできる。

【0131】このような老化防止剤は、エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体100重量部に対して、5重量部以下好ましくは3重量部以下の量で適宜用いることができる。

【0132】加工助剤

加工助剤としては、一般的に加工助剤としてゴムに配合されるものを広く使用することができる。具体的には、リシノール酸、ステアリン酸、パルチミン酸、ラウリン酸などの酸、これら高級脂肪酸の塩たとえばステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムまたはエステル類などが挙げられる。

【0133】加工助剤は、エチレン・ α -オレフィン・

ポリエン共重合体100重量部に対して、10重量部以下好ましくは5重量部以下の量で適宜用いることができる。

加硫剤

また本発明に係るゴム組成物を加熱により加硫する場合には、ゴム組成物中に通常加硫剤、加硫促進剤、加硫助剤などの加硫系を構成する化合物を配合する。

【0134】加硫剤としては、イオウ、イオウ系化合物および有機過酸化物などを用いることができる。イオウの形態は特に限定されず、たとえば粉末イオウ、沈降イオウ、コロイドイオウ、表面処理イオウ、不溶性イオウなどを用いることができる。

【0135】イオウ系化合物としては、具体的には、塩化イオウ、二塩化イオウ、高分子多硫化物、モルホリンジスルフィド、アルキルフェノールジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジメチルジチオカルバミン酸セレンなどが挙げられる。

【0136】また有機過酸化物としては、具体的には、ジクミルバーオキサイド、ジ-*t*-ブチルバーオキサイド、ジ-*t*-ブチルバーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、*t*-ブチルクミルバーオキサイド、ジ-*t*-アミルバーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルバーオキシ)ヘキシン-3、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルバーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルバーオキシ)-ヘキサン、 α 、 α' -ビス(*t*-ブチルバーオキシ-*m*-イソプロピル)ベンゼン、*t*-ブチルヒドロバーオキサイドなどのアルキルバーオキサイド類、*t*-ブチルバーオキシアセテート、*t*-ブチルバーオキシイソブチレート、*t*-ブチルバーオキシビラート、*t*-ブチルバーオキシマレイン酸、*t*-ブチルバーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルバーオキシベンゾエート、ジ-*t*-ブチルバーオキシフタレートなどのバーオキシエステル類、ジシクロヘキサンバーオキサイドなどのケトンバーオキサイド類が挙げられる。これらは2種以上組合合わせて用いてよい。

【0137】これらのうちでは、1分半減期温度が130°C~200°Cである有機過酸化物が好ましく、具体的にジクミルバーオキサイド、ジ-*t*-ブチルバーオキサイド、ジ-*t*-ブチルバーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、*t*-ブチルクミルバーオキサイド、ジ-*t*-アミルバーオキサイド、*t*-ブチルヒドロバーオキサイドなどが好ましい。

【0138】加硫剤がイオウまたはイオウ系化合物であるときには、エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体(A)100重量部に対して、0.1~10重量部好ましくは0.5~5重量部の量で、有機過酸化物であるときには、エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体(A)100gに対して、0.0003~0.05モル好ましくは0.001~0.03モルの量で適宜用いられることが望ましい。

【0139】加硫促進剤

また加硫剤としてイオウまたはイオウ化合物を用いる場合には、加硫促進剤を併用することが好ましい。

【0140】加硫促進剤としては、具体的に、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N,N-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミドなどのスルフェンアミド系化合物、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(2,4-ジニトロフェニル)メル

10 カブトベンゾチアゾール、2-(2,6-ジエチル-4-モルホリノチオ)ベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルジスルフィド、2-(4'-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾールなどのチアゾール系化合物、ジフェニルグアニジン、トリフェニルグアニジン、ジオルソニトリルグアニジン、オルソニトリルバイグアナイド、ジフェニルグアニジンフタレートなどのグアニジン化合物、アセトアルデヒド-アニリン反応物、ブチルアルデヒド-アニリン縮合物、ヘキサメチレンテトラミン、アセトアルデヒドアンモニアなどのアルデヒドアミンまたはアルデヒド-アンモニア系化合物、2-メルカブトイミダゾリン(エチレンチオ尿素)などのイミダゾリン系化合物、チオカルバニド、ジエチルチオユリア、ジブチルチオユリア、トリメチルチオユリア、ジオルソトリルチオユリアなどのチオユリア系化合物、テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、ベンタメチレンチウラムテトラスルフィドなどのチウラム系化合物、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジ-*t*-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛、エチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ブチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸セレン、ジメチルジチオカルバミン酸テルルなどのジチオ酸塩系化合物、ジブチルキサントゲン酸亜鉛などのザンテート系化合物、亜鉛華などが挙げられる。

【0141】上記のような加硫促進剤は、エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体(A)100重量部に対して、0.1~20重量部好ましくは0.2~10重量部の量で用いることが望ましい。

【0142】加硫助剤(多官能性モノマー)

また加硫剤として有機過酸化物を用いる場合には、加硫助剤(多官能性モノマー)を有機過酸化物1モルに対して0.5~2モル好ましくはほぼ等モルの量で併用することが好ましい。

【0143】加硫助剤としては、具体的には、イオウ、*p*-キノンジオキシムなどのキノンジオキシム系化合物、トリメチロールプロパントリアクリレート、ポリエチングリコールジメタクリレートなどの(メタ)アクリレート系化合物、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレートなどのアリル系化合物、*m*-フェニレンビスマレイ

ミドなどのマレイミド系化合物、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。

【0144】本発明では、上記のような加硫剤のうちでも、イオウまたはイオウ系化合物、特にイオウを用いると本発明に係るゴム組成物の特性を発現することができて好ましい。

【0145】発泡剤

本発明に係るゴム組成物は、発泡剤、発泡助剤などの発泡系を構成する化合物を含有する場合には、発泡成形することができる。

【0146】発泡剤としては、一般的にゴムを発泡成形する際に用いられる発泡剤を広く使用することができ、具体的には、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウムなどの無機発泡剤、N,N'-ジメチル-N,N'-ジニトロソテレフタルアミド、N,N'-ジニトロソベンタメチレンテトラミンなどのニトロソ化合物、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾシクロヘキシリトリル、アゾジアミノベンゼン、パリウムアゾジカルボキシレートなどのアゾ化合物、ベンゼンスルホニルヒドラジド、トルエンスルホニルヒドラジド、p,p'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)、ジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホニルヒドラジドなどのスルホニルヒドラジド化合物、カルシウムアジド、4,4'-ジフェニルジスルホニルアジド、p-トルエンスルホルニルアジドなどのアジド化合物が挙げられる。

【0147】これらのうちでは、ニトロソ化合物、アゾ化合物、アジド化合物が好ましい。発泡剤は、エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体100重量部に対して、0.5~30重量部好ましくは1~20重量部の量で用いることができる。このような量で発泡剤を含有するゴム組成物からは、見かけ比重0.03~0.8g/cm³の発泡体を製造することができる。

【0148】また発泡剤とともに発泡助剤を用いることもでき、発泡助剤を併用すると、発泡剤の分解温度の低下、分解促進、気泡の均一化などの効果がある。このような発泡助剤としては、サリチル酸、フタル酸、ステアリン酸、しゅう酸などの有機酸、尿素またはその誘導体などが挙げられる。

【0149】発泡助剤は、エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体100重量部に対して0.01~10重量部好ましくは0.1~5重量部の量で用いることができる。

【0150】他のゴム

本発明に係るゴム組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、公知の他のゴムとブレンドして用いることができる。

【0151】このような他のゴムとしては、天然ゴム(NR)、イソブレンゴム(IR)などのイソブレン系ゴム、ブタジエンゴム(BR)、スチレン-ブタジエン

ゴム(SBR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、クロロブレンゴム(CR)などの共役ジエン系ゴムを挙げることができる。

【0152】さらに従来公知のエチレン・ α -オレフィン系共重合ゴムを用いることもでき、たとえばエチレン・プロピレンランダム共重合体(EPR)、前記のエチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体以外のエチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体、例えばEPDMなどを用いることができる。

10 【0153】本発明に係る加硫可能なゴム組成物は、エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体および上記のような他の成分から、一般的なゴム配合物の調製方法によって調製することができる。たとえばバンパリーミキサー、ニーダー、インターミックスのようなインターナルミキサー類を用いて、エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体および他の成分を、80~170℃の温度で3~10分間混練した後、必要に応じて加硫剤、加硫促進剤または加硫助剤などを加えて、オープルロールなどのロール類あるいはニーダーを用いて、ロール温度40~80℃で5~30分間混練した後、分出しすることにより調製することができる。このようにして通常リボン状またはシート状のゴム組成物(配合ゴム)が得られる。上記のインターナルミキサー類での混練温度が低い場合には、加硫剤、加硫促進剤、発泡剤などを同時に混練することもできる。

【0154】加硫ゴム

本発明に係るゴム組成物の加硫物(加硫ゴム)は、上記のような未加硫のゴム組成物を、通常、押出成形機、カレンダーロール、プレス、インジェクション成形機、トランクスファー成形機など種々の成形法によって所望形状に予備成形し、成形と同時にまたは成形物を加硫槽内に導入して加熱するか、あるいは電子線を照射することにより加硫して得ることができる。

【0155】上記ゴム組成物を加熱により加硫する場合には、熱空気、ガラスビーズ流動床、UHF(極超短波電磁波)、スチーム、LCM(熱溶融塩槽)などの加熱形態の加熱槽を用いて、150~270℃の温度で1~30分間加熱することができる。

40 【0156】また加硫剤を使用せずに電子線照射により加硫する場合は、予備成形されたゴム組成物に、0.1~10MeV、好ましくは0.3~2MeVのエネルギーを有する電子線を、吸収線量が0.5~35Mrad、好ましくは0.5~10Mradになるように照射すればよい。

【0157】成形・加硫に際しては、金型を用いてもよく、また金型を用いないでもよい。金型を用いない場合には、ゴム組成物は通常連続的に成形・加硫される。上記のように成形・加硫された加硫ゴムは、ウェザーストリップ、ドアーグラスランチャンネル、窓枠、ラジエータホース、ブレーキ部品、ワイバーブレードなどの自動

車工業部品、ゴムロール、ベルト、パッキン、ホースなどの工業用ゴム製品、アノードキャップ、グロメットなどの電気絶縁材、建築用ガスケット、土木用シートなどの土木建材用品、ゴム引布などの用途に用いることができる。

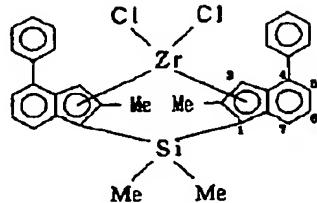
〔0158〕また発泡剤を含有するゴム配合物を加熱発泡させて得られる加硫発泡体は、断熱材、クッション材、シーリング材などの用途に用いることができる。

[0 1 5 9]

【発明の効果】本発明に係るエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体は、耐候性および耐オゾン性に優れるとともに、加工性に優れ、しかも加硫強度などの機械的特性に優れている。

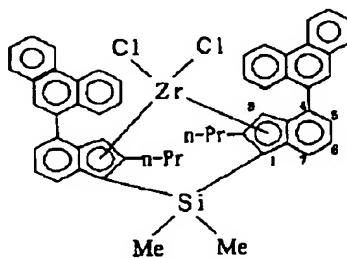
〔0160〕本発明に係るエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体の製造方法によれば、このような従来の製造方法では得られなかった加工性に優れ、しかも加硫強度などの機械的特性に優れたエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体を製造することができる。また本発明に係るエチレン・

ジルコニウム化合物A



rac-ジメチルシリレン-ビス(1-(2-メチル-4-フェニル-インデニル))ジルコニウムジクロリド

ジルコニウム化合物B



rac-ジメチルシリレン-ビス(1-(2- α -プロピル-4-フェナントリル-1-イニル)ジルコニウムジクロリド

[0 1 6 5]

【寒施例 1】

ジルコニウム化合物とメチルアルモキサンの予備接触および触媒溶液の調製

所定量の上記のジルコニウム化合物Aと、メチルアルモキサンのトルエン溶液（アルミニウム原子に換算して1.2ミリグラム原子／ml）を、暗所において室温下、30分間攪拌することにより混合して、ジルコニウム化合物Aとメチルアルモキサンとが溶解されたトルエン溶液を得る。

α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体の製造方法は、高温での重合活性に優れており、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体を効率よく製造することができる。

【0161】また上記のように特定のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体を含有する本発明に係る加硫可能なゴム組成物は、機械的強度、耐候性、耐オゾン性などに優れ、しかも加工性にも優れている。

【0162】本発明に係るゴム組成物は、特にこのような特性に優れた加硫ゴム成形体あるいは加硫ゴム発泡体を形成することができる。

[0 1 6 3]

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。以下の実施例では、下記のようなメタロセン化合物を用いた。

[0 1 6 4]

【化 6】

エニル-インデニル) } ジルコニウムジクロリド

4-フェナントリル-インデニル) }

【0166】次いでこのトルエン溶液に、トルエンに対して5倍の容積のヘキサンを攪拌下添加して、下記のようなZr濃度およびメチルアルモキサン濃度が下記の値の触媒溶液を調製し、次の重合反応用触媒として用いた。

Zr 濃度 : 0.00033 ミリモル/m l = 0.33 ミリモル/リットル

メチルアルモキサン濃度 (Al 原子に換算して) : 0.20 ミリモル/m l = 200 ミリモル/リットル

【0167】重合

攪拌翼を備えた 1.5 リットルのステンレス製重合器を用いて、連続的にエチレンと、プロピレンと、7-メチル-1,6-オクタジエンとの共重合を行なった。すなわちまず重合器上部から重合器内に、脱水精製したヘキサンを毎時 3.17 リットル、前述のジルコニウム化合物 A とメチルアルモキサンの混合溶液を毎時 0.03 リットル、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (濃度 1.7 ミリモル/リットル) を毎時 0.3 リットル、7-メチル-1,6-オクタジエン (MOD と略す) のヘキサン溶液 (濃度 0.15 リットル/リットル) を毎時 1.5 リットル、それぞれ連続的に供給した。

【0168】また重合器上部から重合器内に、エチレンを毎時 200 リットル、プロピレンを毎時 200 リットル、それぞれ連続的に供給した。この共重合反応は、60°C でかつ、平均滞留時間が 1 時間 (すなわち重合スケール 5 リットル) となるようになつた。

【0169】次いで、重合器下部から抜き出した重合溶液にメタノールを少量添加して、重合反応を停止させ、スチームストリッピング処理にて共重合体を溶媒から分

離した後、100°C、減圧 (100 mmHg) の条件下に、24 時間乾燥した。

【0170】以上の操作で、エチレン・プロピレン・7-メチル-1,6-オクタジエンランダム共重合体が毎時 3.30 g の量で得られた。得られたランダム共重合体は、エチレンから導かれる単位と、プロピレンから導かれる単位とのモル比 (エチレン/プロピレン) が 7.0/3.0 であり、ヨウ素価が 2.2 (g-ヨウ素/100 g-ポリマー) であり、135°C デカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が 2.6 dl/g であった。またガラス転移温度は -61°C であった。また g_n' の値は 0.63 であり、 g' の値は 0.70 であった。なお g' 値を求める際には、GPC は Waters ALC/GPC 150°C を用い、カラムとして GMH-HT および GMH-HTL (東ソー製) を用いた。これらの結果を表 1 に示す。

【0171】

【実施例 2~7】実施例 1において、実施例 1 の重合条件の代わりに、第 1 表に示す重合条件で共重合反応を行なつた以外は、実施例 1 と同様にして、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体 (共重合ゴム) を得た。得られた共重合ゴムの特性を第 1 表に示す。

【0172】

【表 1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
ヘキサン流量 (l/hr)	3.17	3.17	3.17	3.17	3.17	1.67	3.17
Zr化合物と活性アルミニウムの混合溶液 (トルエン/ヘキサン=1/5vol比) Zr化合物の種類	化合物A	化合物A	化合物A	化合物A	化合物A	化合物A	化合物B
Zr濃度 (ミリモル/l)	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
Al原子濃度 (ミリモル/l)	200	200	200	200	200	200	200
流量 (l/hr)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
ポリエンのヘキサン溶液							
ポリエンの種類	MOD ^{**}	MOD	ENB ^{**}	ENB	MOD	ENB	ENB
ポリエン濃度 (g/l)	0.15	0.15	0.05	0.05	0.15	0.05	0.05
流量 (l/hr)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
エチレン流量 (l/hr)	200	200	200	200	200	200	200
α-オレフィン 種類	プロピレン	プロピレン	カーペン	カーペン	1-ブテン	1-オクテン	プロピレン
流量 ^{**} (l/hr)	200	300	200	300	200	1.5	200
重合温度 (°C)	60	80	60	60	50	50	60

* 1) プロピレンおよび1-ブテンはガスを供給 (流量はガスの体積)、1-オクテンは液体を供給 (流量は液体の体積)
共通条件: トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (17ミルモル/リットル) を0.3リットル/hrで
フィード。

* 2) MOD: 7-メチル-1,6-オクタジエン

* 3) ENB: エチリデンノルボルネン

表 1 (続き)

重合結果	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
	330	140	70	30	120	20	25
共重合ゴムの収量 (g/hr)	33000	14000	7000	3000	12000	2000	2500
重合活性 (g-CH ₂ -/mmol-Zr hr)							
共重合ゴム基本物性							
構成成分	エチレン/プロピレン/MOD /EB	エチレン/プロピレン /EB	エチレン/プロピレン /EB	エチレン/1-ブタノン /EB	エチレン/1-ブタノン /EB	エチレン/1-ブタノン /EB	エチレン/1-ブタノン /EB
エチレン/α-オルガノ (モル比)	70/30	58/42	72/28	62/38	79/21	80/20	71/29
ヨウ素価 (g-3%系/100g-利7-)	22	14	24	18	20	11	20
極限粘度 [η] (dL/g)	2.6	1.6	2.3	2.0	2.3	1.9	3.9
g	0.63	0.77	0.59	0.65	0.57	0.53	0.59
g'	0.70	0.80	0.63	0.69	0.62	0.64	0.66

MOD : 7-メチル-1,6-オクタジエン、EB : エチリデンノルボルネン

【0174】

【比較例1】攪拌翼を備えた2リットルの重合器を用いて、連続的にエチレンと、プロピレンと、エチリデンノルボルネン (E N B) との共重合反応を行なった。

【0175】すなわち重合器上部から重合器内に、E N B のヘキサン溶液 (濃度 3.6 g / リットル) を毎時 0.5 リットル、触媒としてVO (O₂C₂H₅)₂ C₁ のヘキサン溶液 (濃度 8 ミリモル / リットル) を毎時 0.5 リットル、エチルアルミニウムセスキクロリド [A 1 (C₂H₅)₂ C₁]₂ のヘキサン溶液 (濃度 6.4 ミリモル / リットル) を毎時 0.5 リットル、さらにヘキサンを毎時 0.5 リットルの量でそれぞれ供給し、一方、重合器下部から、重合器内の重合液が常に 1 リットルになるように連続的に抜き出した。

【0176】またこの重合器内に、バブリング管を用いてエチレンを毎時 1.30 リットル、プロピレンを毎時 1.70 リットル、水素を毎時 4.0 リットルの量で供給した。共重合反応は、重合器外部に取り付けられたジャケットに冷媒を循環させることにより 20 ℃ の温度に保つて行なった。

【0177】上記条件で共重合反応を行なったところ、エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン共重合体を含む重合溶液が得られた。次いで、得られた重合溶液は、塩酸水で脱灰した後、大量のメタノールを投入してポリマーを析出させて 100 ℃ で 24 時間減圧乾燥を行なった。

【0178】エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン共重合体 (ゴム) が毎時 5.3 g の量で得られた。

【0179】得られた共重合体は、エチレンから導かれる単位とプロピレンから導かれる単位とのモル比（エチレン/プロピレン）が72/28であり、ヨウ素価が21（g-ヨウ素/100g-ポリマー）であり、135°Cデカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が2.1dl/gであった。さらに、 $g\eta'$ 値は0.98であり、 g' 値は0.99であった。

【0180】このように、バナジウム触媒系を用いた場合は、 $g\eta'$ および g' が1に近い値を示し長鎖分岐は形成されていないことがわかった。結果を表2に示す。

【0181】

【実施例8】

重合

攪拌翼を備えた15リットルのステンレス製重合器を用いて、連続的にエチレンと、プロピレンと、5-エチリデン-2-ノルボルネン（以下ENBともいう）との共重合を行った。すなわちまず重合器上部から重合器内に、脱水精製したヘキサンを毎時3.17リットル、実施例1で調製したジルコニウム化合物Aとメチルアルモキサンの混合溶液を毎時0.03リットル、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液（濃度17ミリモル/リットル）を毎時0.3リットル、ENBのヘキサン溶液（濃度0.015リットル/リットル）を毎時1.5リットル、それぞれ連続的に供給した。

【0182】また重合器上部から重合器内に、エチレン

を毎時200リットル、プロピレンを毎時200リットル、それぞれ連続的に供給した。この共重合反応は、60°Cでかつ、平均滞留時間が1時間（すなわち重合スケール5リットル）となるよう行った。

【0183】次いで、重合器下部から抜き出した重合溶液にメタノールを少量添加して、重合反応を停止させ、スチームストリッピング処理にて共重合体を溶媒から分離した後、100°C、減圧（100mmHg）の条件下に、24時間乾燥した。

10 【0184】以上の操作で、エチレン・プロピレン・ENB共重合体が毎時70gの量で得られた。得られた共重合体は、エチレンから導かれる単位と、プロピレンから導かれる単位とのモル比（エチレン/プロピレン）が70/30であり、ヨウ素価が22（g-ヨウ素/100g-ポリマー）であり、135°Cデカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、2.3dl/gであった。また $g\eta'$ 値は0.65であり、 g' 値は0.70であった。これらの結果を表2に示す。

【0185】

20 【実施例9～11】実施例8において、重合条件を変えて共重合反応を行った以外は、実施例8と同様にしてエチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体を製造した。結果を表2に示す。

【0186】

【表3】

表2

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例1
α -オレフィン	プロピレン	プロピレン	1-ブテン	1-ブテン	プロピレン
ジエン	ENB	ENB	ENB	ENB	ENB
エチレン/ α -オレフィン (モル比)	70/30	63/37	78/22	72/28	72/28
ヨウ素価	22	25	21	22	21
$[\eta]$ (dl/g)	2.3	2.7	2.9	2.5	2.1
$g\eta'$	0.65	0.57	0.68	0.62	0.98
g'	0.70	0.61	0.72	0.67	0.99

ENB; 5-エチリデン-2-ノルボルネン

【0187】以下の実施例および比較例におけるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体組成物および加硫ゴムの評価試験方法は、下記のとおりである。

【1】未加硫ゴムの物性試験

未加硫ゴムの物性は、JIS K 6300に準拠して

測定した。

【2】引張試験

加硫したチューブ状スポンジの上部を長さ方向にJIS K 6301(1989年)に記載してある3号型ダンベルで打ち抜いて試験片を得た。該試験片を用いて同

JIS K 6301第3項に規定されている方法に従い、測定温度25℃、引張速度500mm/分の条件で引張試験を行い、引張破断点応力T₁と引張破断点伸びE₁を測定した。

【3】比重測定

加硫したチューブ状スponジの上部から20mm×20mmの試験片を打ち抜き、表面の汚れをアルコールで拭き取る。この試験片を25℃空気下で自動比重計（東洋精機製作所製：M-1型）に取り付け、空気中と純水中の質量の差から比重測定を行った。

$$\text{圧縮永久歪} = \frac{t_0 - t_1}{t_0 - t_2} \times 100 (\%)$$

t₀：試験片の試験前の高さ

t₁：試験片を熱処理し30分放冷した後の高さ

t₂：試験片の測定金型に取り付けた状態での高さ

【0189】【5】形状保持性の測定

加硫したチューブ状スponジ断面の高さと幅の比を測定し、形状保持率とした。

【0190】

【数2】

$$\text{形状保持率 (\%)} = \frac{L}{D} \times 100 (\%)$$

L：チューブ状スponジの高さ

D：チューブ状スponジの幅

【0191】【6】表面粗度の測定

スponジゴムの表面粗度は、触針式表面粗度測定器を用いて、スponジゴムの上面の凹凸を数値化して表した。実際には、上記のように得られたチューブ状スponジゴムを長さ50mmに切断し、抜き取り部分のうちで最高から10番目までの凸部分の高さの総和（h₁）から最低から10番目までの凹部分の高さの総和（h₂）を差し引いた値（h₁ - h₂）を10で除して算出した値を、スponジゴムの表面粗度とした。

【0192】

【実施例12】上記の実施例8で製造されたエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体および他の成分を表3に示すような配合量で用いて配合ゴム（ゴム組成物）を調製した。すなわち、エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体、バラフィン系オイル、カーボンブラック、ステアリン酸、ジメチルジステアリルアンモニウムクロリド、活性亜鉛華を、1.7リットル

【4】圧縮永久歪試験

加硫したチューブ状スponジを30mmに切断し、圧縮永久歪測定金型に取り付ける。試験片の高さが荷重をかける前の高さの1/2になるよう圧縮し、金型ごと70℃のギヤーオーブン中に200時間熱処理した。30分間放冷後、試験片の高さを測定し以下の計算式で圧縮永久歪を算出した。

【0188】

【数1】

のバンバリーミキサー（神戸製鋼所（株）製）を用いて10分間混練した。さらに、14インチオーブンロール（F/B = 50/50℃）を用いて加硫剤および他の成分を添加して混練し、ゴム配合物を得た。

【0193】次いでこのゴム配合物を、チューブ状ダイス（内径10mm、肉厚1mm）を装着した50mm押出機を用いてダイス温度80℃、シリンダー温度60℃の条件で押し出して、チューブ状に成形した。この成形体を220℃の熱空気加硫槽中で6分間加硫を行ってスponジゴムを得た。結果を表4に示す。

【0194】

【実施例13～15】実施例12において、エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体を、それぞれ実施例9～11で製造されたエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体に代えた以外は、実施例12同様にして配合ゴム（ゴム組成物）を調製し、次いでスponジゴムを得た。結果を表4に示す。

【0195】

【比較例2】実施例12において、エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体を、比較例1で製造されたエチレン・α-オレフィン・ポリエンランダム共重合体に代えた以外は、実施例12と同様にして配合ゴム（ゴム組成物）を調製し、次いでスponジゴムを得た。結果を表4に示す。

【0196】

【表4】

表-3

	成 分	重量部
軟化剤	エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム重合体 パラフィン系オイル (シンレックス 2280 (即日本サン石油製))	100 70
無機充填剤	S R F-H S カーボンブラック (旭50 HG (即旭カーボン製))	90
"	硫酸カルシウム	5
加工助剤	ステアリン酸	2
	ジメチルジステアリルアンモニウムクロリド	2
加硫剤	硫黄	1.5
加硫促進剤	活性亜鉛	5
"	2-メルカブトベンゾチアゾール	0.8
"	2-(4'-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾール	1.2
"	ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛	2
"	エチレンチオ尿素	1
発泡剤	p,p'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)	3.5

[0197]

【表5】

表-4

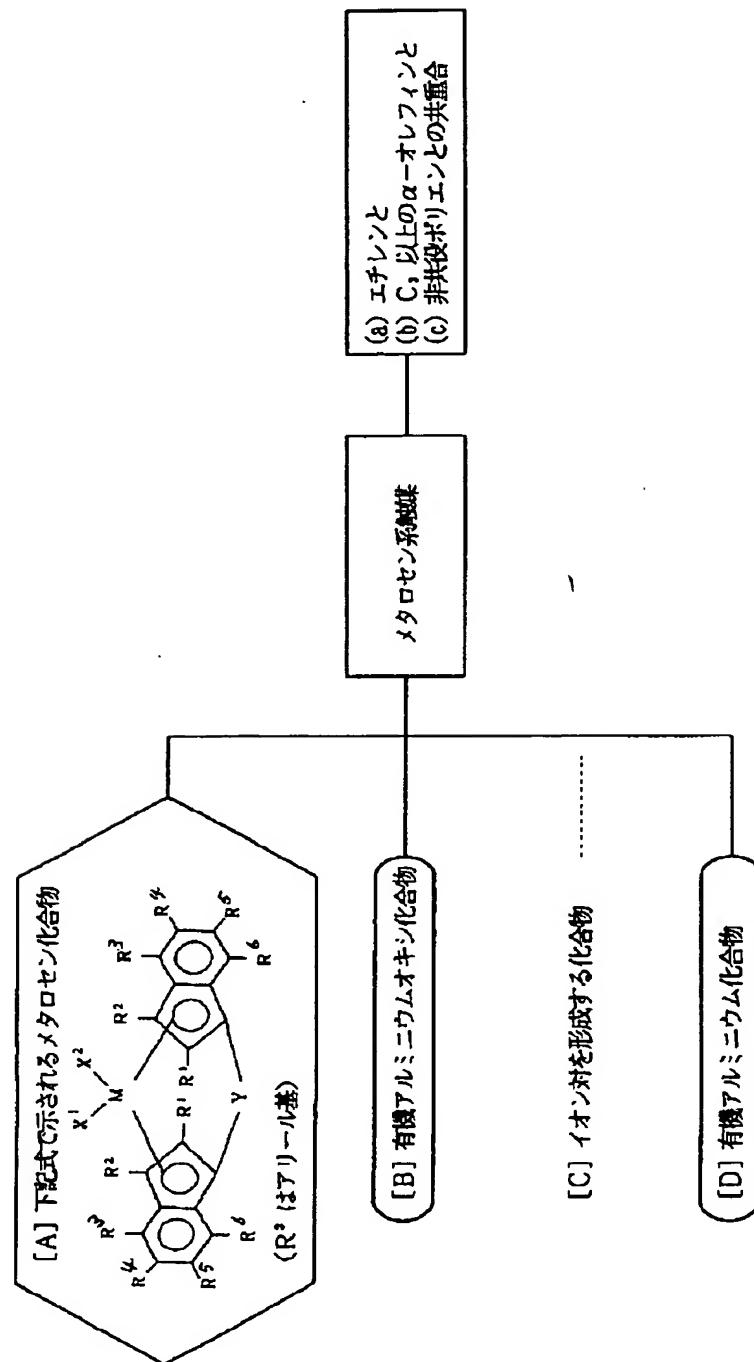
	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	比較例 2
T _g (kg/cm ²)	23	25	26	22	21
E ₀ (%)	250	270	260	280	240
比 重 (g/cm ³)	0.48	0.52	0.54	0.49	0.44
圧縮永久歪 (%)	32	30	33	29	34
形状保持性 (%)	83	85	86	81	63
表面粗度	9	7	8	9	14

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係るエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体の製造方法で用いられる

メタロセン系触媒の調製工程の一例を示す説明図である。

【図 1】



フロントページの続き

(72) 発明者 相根 敏裕
 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
 三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 筒井 俊之
 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
 三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 谷崎達也
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.